

DOCKET NO.: 257242US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Thomas MARKERT, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/01561

INTERNATIONAL FILING DATE: February 17, 2003

FOR: USE OF UNSATURATED KETONES AS FRAGRANCES

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	102 12 026.9	19 March 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/01561. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG
Postfach 13 01 64
40551 Düsseldorf
Germany

Intel. Prop. Dep.

Eing. 22 April 2003

Date of mailing (day/month/year) 11 April 2003 (11.04.03)	
Applicant's or agent's file reference C 2630 PCT SK	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP03/01561	International filing date (day/month/year) 17 February 2003 (17.02.03)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 19 March 2002 (19.03.02)
Applicant COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
19 Marc 2002 (19.03.02)	102 12 026.9	DE	10 Marc 2003 (10.03.03)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338.89.70

Authorized officer

Elisabeth KÖNIG (Fax 338 8970)

Telephone No. (41-22) 338 8748

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



PCT/PTO 11 SEP 2004

REC'D 10 MAR 2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 12 026.9

Anmeldetag: 19. März 2002

Anmelder/Inhaber: Cognis Deutschland GmbH & Co KG,
Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Verwendung von ungesättigten Ketone
als Riechstoffe

IPC: A 61 K 7/46

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 21. November 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Waasmater

P a t e n t a n m e l d u n g

C 2630

"Verwendung von ungesättigten Ketone als Riechstoffe"

Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung ungesättigter Ketone spezieller Struktur als Riechstoffe.

Stand der Technik

Viele natürliche Riechstoffe stehen, gemessen am Bedarf, in völlig unzureichender Menge zur Verfügung. Beispielsweise sind zur Gewinnung von 1 kg Rosenöl 5000 kg Rosenblüten notwendig. Die Folgen sind eine sehr stark limitierte Weltjahresproduktion sowie ein hoher Preis. Es ist daher klar, dass die Riechstoffindustrie einen ständigen Bedarf an neuen Riechstoffen mit interessanten Duftnoten hat. Einerseits kann dadurch die Palette der natürlich verfügbaren Riechstoffe ergänzt werden, andererseits ist es dadurch möglich, die notwendigen Anpassungen an wechselnde modische Geschmacksrichtungen vornehmen zu können. Darüber hinaus wird es auf diese Weise möglich, den ständig steigenden Bedarf an Geruchsverbesserern für Produkte des täglichen Bedarfs wie Kosmetika und Reinigungsmittel decken zu können.

Im Übrigen besteht generell ein ständiger Bedarf an synthetischen Riechstoffen, die sich günstig und mit gleichbleibend hoher Qualität herstellen lassen und die origi-

...

nelle olfaktorische Eigenschaften haben. Insbesondere sollen sie angenehme, möglichst naturnahe und qualitativ neuartige Geruchsprofile von ausreichender Intensität besitzen und in der Lage sein, den Duft von kosmetischen und Verbrauchsgütern vorteilhaft zu beeinflussen. Mit anderen Worten: es besteht ein ständiger Bedarf an Verbindungen, die charakteristische neue Geruchsprofile bei gleichzeitig hoher Haftfestigkeit, Geruchsintensität und Strahlkraft aufweisen.

Watanabe, Shoji; Fujita, Tsutomu; Suga, Kyoichi; Yokoyama, Toshiro beschreiben in *J. Appl. Chem. Biotechnol.* **1975**, **25**, 733-736 die Herstellung von unter anderem einer Verbindung, die als "1-(4-Methyl-cyclohex-3-en-1-yl)-1-oxo-4-penten" bezeichnet wird. Für den Fachmann ist unmittelbar und eindeutig ersichtlich, daß diese als Verbindung (IV) bezifferte Substanz falsch bezeichnet und die Strukturformel falsch wiedergegeben ist. Wie sich aus der auf Seite 735 offenbarten Herstellvorschrift - im Einklang mit dem Rest der Publikation - ergibt, ist, daß die Verbindung (III) mit Vinylmagnesiumchlorid umgesetzt wurde. Dabei werden, wie dem Fachmann sofort ersichtlich ist, zwingend Vinylgruppen auf (III) "übertragen", so daß der entstehenden Verbindung (IV) eine Formel zukommen muß, bei der die Seitenkette um eine CH₂-Gruppe kürzer ist. Dies ist ebenfalls im Einklang damit, daß die zusätzlich entstandene Verbindung (V), die offenbar durch weitere Reaktion des primären Produktes mit Vinylmagnesiumchlorid entstanden ist, ebenfalls Vinylgruppen trägt. Verbindung (IV) muß daher die Bezeichnung 1-(4-Methyl-cyclohex-3-en-1-yl)-1-oxo-3-buten zukommen.

Über geruchliche Eigenschaften oder die Eignung der Verbindungen als Riechstoffe ist nichts offenbart.

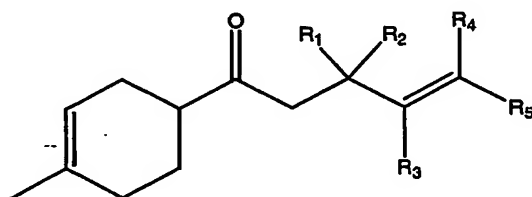
Beschreibung der Erfindung

Es wurde gefunden, dass die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) die oben genannten Forderungen in jeder Hinsicht ausgezeichnet erfüllen und in vorteilhafter

...

Weise als Riechstoffe mit unterschiedlichen nuancierten Geruchsnoten mit guter Haftfestigkeit eingesetzt werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zunächst die Verwendung von ungesättigten Ketonen der allgemeinen Struktur (I)



(I)

worin die Reste R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen bedeuten, die gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt oder cyclisch sein können, als Riechstoffe.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind folgende chemische Individuen der Formel (I) besonders bevorzugt:

- 1-(4-Methyl-cyclohex-3-en-1-yl)-4-penten-1-on (I-a)
- 3,3-Dimethyl-1-(4-methylcyclohex-3-enyl)-pent-4-en-1-on (I-b)
- 1-(4-Methyl-cyclohex-3-enyl)-3-propyl-pent-4-en-1-on (I-c)

Bei der erfindungsgemäßen Verwendung können die Verbindungen (I) und insbesondere die Verbindungen (I-a), (I-b) und (I-c) einzeln oder im Gemisch miteinander eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von (I-a). In einer anderen Ausführungsform setzt man Gemische der Verbindungen (I) ein.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung Riechstoff-Konzentrate bestehend aus ein oder mehreren der Verbindungen der oben näher bezeichneten allgemeinen Struktur (I).

Die erfindungsgemäßen Verbindungen (I), zeichnen sich durch eine Geruchscharakteristik aus, in der fruchtig-krautige Noten dominieren. Sie weisen eine ausgezeichnete Stabilität in Rezepturen der Kosmetik und Gebrauchsparfümerie auf.

Die Herstellung der Verbindungen (I) kann an sich nach bekannten Syntheseverfahren der organischen Chemie erfolgen. Besonders geeignete Möglichkeiten für die Herstellung der Verbindungen (I) können dem Beispielteil entnommen werden.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der oben genannten allgemeinen Formel (I):

Dabei setzt man 1-Acetyl-4-methyl-cyclo-3-hexen oder 1-(1,1-Diethoxyethyl)-4-methylcyclohex-3-en in Gegenwart eines sauren Katalysators mit olefinisch ungesättigten Alkenolen um, wobei die OH-Gruppe der Alkenole sich in alpha-Stellung zur C=C-Doppelbindung des Alkenols befindet. Die OH-Gruppe der Alkanole ist bevorzugt primär, kann jedoch auch sekundär oder tertiär sein.

In Parfüm-Kompositionen verstärken die Verbindungen (I) die Harmonie und die Ausstrahlung sowie die Natürlichkeit und auch die Haftung, wobei die Dosierung unter Berücksichtigung der übrigen Bestandteile der Komposition auf die jeweils angestrebte Duftnote abgestimmt wird.

Dass die Verbindungen (I) die oben genannten Duftnoten aufweisen, war nicht vorhersehbar und ist damit eine weitere Bestätigung für die allgemeine Erfahrung, dass die olfaktorischen Eigenschaften bekannter Riechstoffe keine zwingenden Rück-

schlüsse auf die Eigenschaften strukturverwandter Verbindungen zulassen, weil weder der Mechanismus der Duftwahrnehmung noch der Einfluss der chemischen Struktur auf die Duftwahrnehmung hinreichend erforscht sind und somit also normalerweise nicht vorhergesehen werden kann, ob ein geänderter Aufbau bekannter Riechstoffe überhaupt zur Änderung der olfaktorischen Eigenschaften führt und ob diese Änderungen vom Fachmann positiv oder negativ beurteilt werden.

Die Verbindungen der Formel (I) eignen sich aufgrund ihres Geruchsprofils insbesondere auch zur Modifizierung und Verstärkung bekannter Kompositionen. Hervorgehoben werden soll insbesondere ihre ausserordentliche Geruchsstärke, die ganz allgemein zur Veredelung der Komposition beiträgt.

Die Verbindungen der Formel (I) lassen sich mit zahlreichen bekannten Riechstoff-ingredienten, beispielsweise anderen Riechstoffen natürlichen, synthetischen oder partial-synthetischen Ursprungs, ätherischen Ölen und Pflanzenextrakten kombinieren. Die Palette der natürlichen Riechstoffe kann dabei sowohl leicht-, als auch mittel- und schwerflüchtige Komponenten umfassen. Die Palette der synthetischen Riechstoffe kann Vertreter aus praktisch allen Stoffklassen umfassen.

Beispiele für geeignete Substanzen, mit denen die Verbindungen (I) kombiniert werden können-sind-insbesondere:

- (a) Naturprodukte wie Baummoos-Absolue, Basilikumöl, Agrumenöle wie Bergamotteöl, Mandarinenöl, usw., Mastix-Absolue, Myrtenöl, Palmarosaöl, Patchouliöl, Petitgrainöl, Wermutöl, Myrrheöl, Olibanumöl, Cedernholzöl, Sandelholzöl, ostindisch, Guajakholzöl, Cabreuva,
- (b) Alkohole wie Farnesol, Geraniol, Citronellol, Linalool, Nerol, Phenylethylalkohol, Rhodinol, Zimtalkohol, Sandalore [3-Methyl-5-(2.2.3-trimethylcyclopent-3-en-1-yl)pentan-2-ol], Sandela [3-Isocamphyl-(5)-cyclohexanol], Mugetanol,

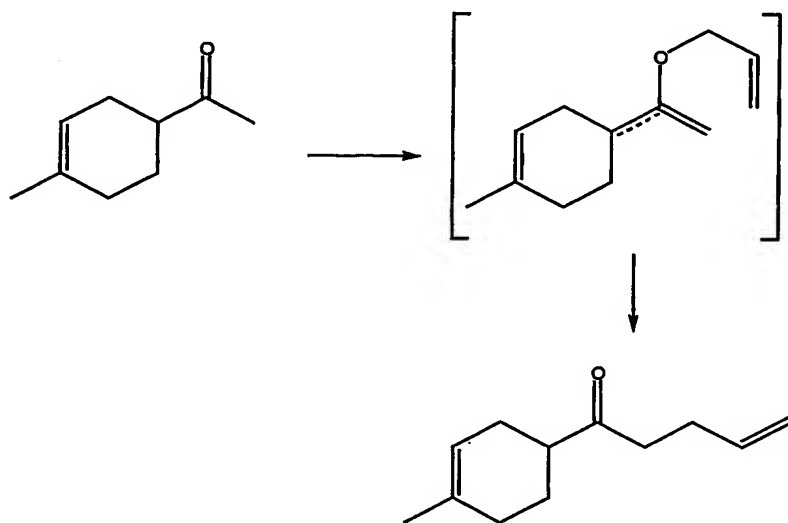
...

- (c) Aldehyde wie Citral, Helional^R, alpha-Hexylzimtaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial^R [p-tert.-Butyl- α -methyldihydrozimtaldehyd], Methylnonylacetaldehyd,
 - (d) Ketone wie Allylionon, α -Ionon, β -Ionon, Isoraldein, Methylionon, Nootkaton, Calone, α -, β - und γ -Irone, Damascone,
 - (e) Ester wie Allylphenoxyacetat, Benzylsalicylat, Cinnamylpropionat, Citronellylacetat, Decylacetat, Dimethylbenzylcarbonylacetat, Ethylacetoacetat, Hexenylisobutyrat, Linalylacetat, Methylidihydrojasmonat, Vetiverylacetat, Cyclohexylsalicylat, Isobornylisobutyrat, Evernyl,
 - (f) Lactone wie gamma-Undecalacton, 1-Oxaspiro[4.4]nonan-2-on, Cyclopentadecanolid, Ethylenbrassylat,
 - (g) Ether wie Herbavert, Ambroxan,
- sowie verschiedene weitere in der Parfümerie oft benutzte Komponenten wie Moschus- und Sandelholz-Riechstoffe, Indol, p-Menthan-8-thiol-3-on, Methyleugenol und Methylantranilat.

Bemerkenswert ist ferner die Art und Weise, wie die Verbindungen der Struktur (I) die Geruchsnoten einer breiten Palette bekannter Kompositionen abrunden und harmonisieren, ohne jedoch in unangenehmer Weise zu dominieren.

Die einsetzbaren Anteile der erfindungsgemäßen Verbindungen (I) oder deren Gemische in Riechstoffkompositionen bewegen sich von etwa 1-70 Gew. %, bezogen auf die gesamte Mischung. Gemische der erfindungsgemäßen Verbindungen (I) sowie Kompositionen dieser Art können sowohl zur Parfümierung kosmetischer Präparate wie Lotionen, Cremes, Shampoos, Seifen, Salben, Pudern, Aerosolen, Zahnpasten, Mundwässern, Deodorantien als auch in der alkoholischen Parfümerie (z.B. Eau de Cologne, Eau de Toilette, Extraits) verwendet werden. Ebenso besteht eine Einsatzmöglichkeit zur Parfümierung technischer Produkte wie Wasch- und Reinigungsmittel, Weichspüler und Textilbehandlungsmittel. Zur Parfümierung dieser verschiedenen Produkte werden diesen die Kompositionen in einer olfaktorisch

wirksamen Menge, insbesondere in einer Konzentration von 0,01 – 2 Gew. % - bezogen auf das gesamte Produkt – zugesetzt. Diese Werte sind jedoch keine beschränkenden Grenzwerte, da der erfahrene Parfümeur auch mit noch geringeren Konzentrationen Effekte erzielen oder mit noch höheren Dosierungen neuartige Komplexe aufbauen kann.

Beispiele**Beispiel 1:**Herstellung von 1-(4-Methyl-cyclohex-3-en-1-yl)-4-penten-1-on**Ansatz:**

- 1) 176 g (1,2 mol) 4-Acetyl-1-methylcyclohexen (Fa. Aldrich)
- 2) 50 g Schwefelsäure 1 % (in abs. Ethanol)
- 3) 214 g (1,44 mol) Triethylorthoformiat
- 4) 139 g (2,4 mol) Allylalkohol

Apparatur: 2 L-Dreihalskolben, Rührer, Thermometer, Stickstoffatmosphäre, danach Autoklav

Ausführung: 4-Acetyl-1-methylcyclohexen 1) wurde im Kolben vorgelegt und bei Raumtemperatur unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß in ca. 0,5 Stunden mit

...

dem Schwefelsäure-Ethanol-Gemisch 2) versetzt. Anschließend wurde Komponente 3) in ca. 1 Stunde zudosiert. Der Allylalkohol (Komponente 4) wurde portionsweise zugegeben. Das so hergestellte Gemisch wurde in einen Stahlautoclaveneinsatz überführt und unter 20 bar Stickstoff 5 Stunden lang auf 190°C erhitzt. Die GC-Kontrolle ergab die Abnahme des Edukts bis auf 2% und die Bildung eines Hauptprodukts um 31,5%.

Aufarbeitung: Das Reaktionsgemisch wurde im Scheidetrichter neutral gewaschen, die organische Phase abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Am Wasserstrahlvakuum wurden bis ca. 80°C Leichtsieder abdestilliert. Der Rückstand von ca. 190 g wurde an einer 30 cm Vigreuxkolonne destilliert. Die Hauptmenge von 80 g (Sdp. 50-60°C/0,2 mbar) mit einer GC-Reinheit von 80 % wurde erneut an einer Vigreux-Kolonne destilliert, wobei 50 g Produkt mit einer Reinheit von 95,3% erhalten wurden.

Analytik: Das IR-Spektrum (ATR-Technik) zeigte charakteristische Banden bei 915, 1353, 1439, 1638, 1703 cm^{-1} und einen CH-Schwingungsbereich von 2836 bis 3074 cm^{-1} .

Das ^1H -NMR-Spektrum (in CDCl_3 , 400 MHz) zeigte 1 Methylgruppe (2 Singulets) bei 1,6 ppm und wurde überlagert von 1 CH_2 -Gruppe (Dubletts, Nachbaratom zum olefinischen C-Atom im Cyclohexenring, an dem die Methylgruppe sitzt). 3 weitere CH_2 -Gruppen (2 im Cyclohexenring und der Doppelbindung in der Seitenkette benachbart) ergaben zwei Multiplettsignale bei 1,95 (Intensität 4H) und 2,1 ppm (Intensität 2 H). Die der C=O-Gruppe benachbarte CH_2 -Gruppe ergab 2 sehr stark aufgespaltene Multipletts bei 2,25 und 2,35 ppm, das von entarteten Multipletts des Protons auf der anderen Seite der Ketogruppe bei 2,4 ppm überlagert war. Die 4 olefinischen Protonen gaben folgende Signale: 2 Dubletts (2H, endständige Protonen der Seitenkette) bei 5,0 ppm, das olefinische Proton im Cyclohexanring ergab ein schwach aufgespaltenes Signal bei 5,35 ppm und das einzelne olefinische Proton

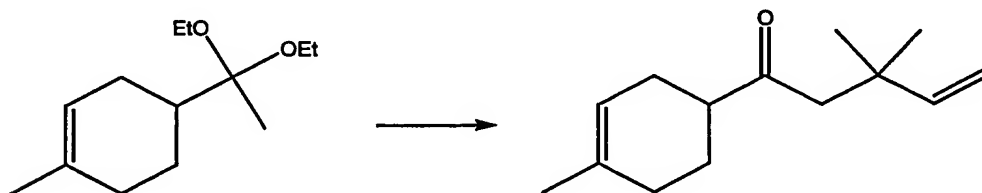
ein der Seitenkette ergab 2 stark aufgespaltene Signale (Quintetts, 1 H) bei 5,65 ppm, überlagert.

Geruchsbeschreibung: Im Angeruch Davana, fruchtig, grün, Muguet und im Nachgeruch, nach 24 Stunden am Riechstreifen, schwach Rhabarber.

Hinweis: Daß sich die gemäß Beispiel 1 der vorliegenden Anmeldung hergestellte Verbindung 1-(4-Methyl-cyclohex-3-en-1-yl)-4-penten-1-on eindeutig von der in J. Appl. Chem. Biotechnol. 1975, 25, 733-736 (siehe oben) genannten und dort fehlerhaft strukturell dargestellten Verbindug (IV) unterscheidet, geht auch aus den unterschiedlichen Geruchscharakteristiken hervor.

Beispiel 2:

Herstellung von 3,3-Dimethyl-1-(4-methylcyclohex-3-enyl)-pent-4-en-1-on



Ansatz:

- 1) 65 g (0,3 mol) 1-(1,1-Diethoxyethyl)-4-methylcyclohex-3-en
- 2) 37,9 g (0,44 mol) 3-Methyl-2-buten-1-ol (Fa. Aldrich)
- 3) 1,7 g Essigsäure, konz

4) 1,7 g Citronensäure (Merck)

Apparatur: 0,5 L-Rührapparat mit Thermometer, Rückflußkühler und Wasserabscheider

Ausführung: Die Komponenten 1), 2) und 3) wurden zusammen vorgelegt und 2 Std. bei 85°C gerührt. Nach Zugabe der Komponente 4 wurde weitere 2 Stunden bei 85°C gerührt. Es wurde auf 50°C abgekühlt und 2,1 g Natriummethylatlösung (30% in Methanol) zugegeben.

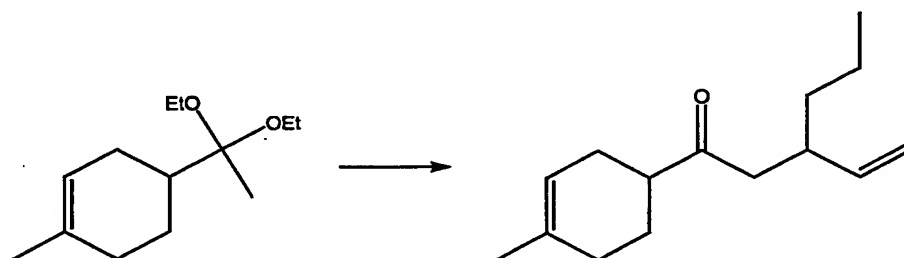
Anschließend wurde vorsichtig auf 175°C erhitzt, 3 Stunden gerührt und dabei ca. 20 g Ethanol und 3-Methyl-2-buten-1-ol als Destillat abgenommen.

Aufarbeitung: Nach GC-Kontrolle wurde in Ether aufgenommen, neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Nach dem Einengen am Rotationsverdampfer wurden 56 g Rückstand an einer 30 cm Füllkörperkolonne destilliert. Im Hauptlauf wurden 40,8 g Produkt (Sdp. 76 – 93°C/0,1 mbar) mit einer GC-Reinheit von 91,9 % isoliert.

Analytik: Das ^1H -NMR-Spektrum (in CDCl_3 , 280 MHz) zeigte 2 Methylgruppen (2 Singulets, geminale Methylgruppen an C-3) bei 1,0 ppm und 1,1 ppm. Die Methylgruppe am Cyclohexenring zeigte 2 Signale (jeweils ca. 1,5 Hs) bei 1,55 und 1,65 ppm. Die 3 CH_2 -Gruppen im Cyclohexenring ergeben Multiplettsignale bei 1,5 (ca. 2H) und 1,95 (Intensität 4H). Die der C=O-Gruppe benachbarte CH_2 -Gruppe ergab 2 sehr unterschiedlich aufgespaltene Signale (Singulett und Multiplett, 2 Hs) bei 2,5 ppm. Das der Ketogruppe benachbarte Proton am Cyclohexenring erschien als stark aufgespaltenes Multiplett bei 2,2 ppm. Die olefinischen Protonen ergaben ein ddd bei 5,9 ppm (1H) ein Dublett vom Dublett bei 5,0 ppm (2Hs) und ein breites Signal für das olefinische Proton im Cyclohexenring bei 5,4 ppm).

Geruchscharakteristik: Im Angeruch grün, fruchtig, fettig, Limette und im Nachgeruch, nach 24 Stunden am Riechstreifen fruchtig, holzig, Muguet, Bergamotte.

Beispiel 3:Herstellung von 1-(4-Methyl-cyclohex-3-enyl)-3-propyl-pent-4-en-1-on**Ansatz:**

- 1) 65 g (0,3 mol) 1-(1,1-Diethoxyethyl)-4-methylcyclohex-3-en
- 2) 44 g (0,44 mol) trans-2-Hexen-1-ol (Fa. Fluka)
- 3) 1,1 g konz. Essigsäure
- 4) 1,1 g Zitronensäure (Fa. Merck)

Apparatur: 0,5 L Rührapparat mit Thermometer, Rückflußkühler und Wasserabscheider.

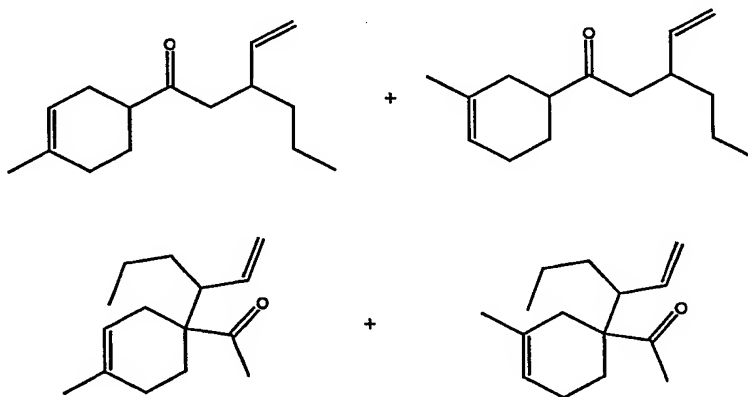
Ausführung: Die Komponenten 1), 2) und 3) wurden zusammen vorgelegt und 2 Std. bei 85°C gerührt. Nach Zugabe der Komponente 4 wurde weitere 2 Stunden bei 85°C gerührt. Es wurde auf 50°C abgekühlt und 2,1 g Natriummethylatlösung (30% in Methanol) zugegeben. Anschließend wurde vorsichtig auf 175°C erhitzt, 3 Stunden gerührt und dabei ca. 20 g Ethanol und trans-2-Hexen-1-ol als Destillat abgenommen.

Aufarbeitung: Nach einer GC-Kontrolle wurde in Ether aufgenommen und neutral gewaschen. Anschließend wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt.

Der Rückstand von 68 g wurde an einer 30 cm Füllkörperkolonne destilliert. Es wurden 52,4 g Hauptlauf (Sdp. ca. 65 – 85°C/0,08-0,04 mbar) mit einer GC-Reinheit von 97,2% erhalten.

Ausbeute: ca. 77,8% d.Th.

Analytik: Das ^1H -NMR-Spektrum (280 MHz in CDCl_3) zeigte nahezu alle Signale doppelt oder dreifach. Dies wird so interpretiert, daß neben den durch die Diels-Alder-Reaktion verursachten Regioisomeren auch die durch die Claisen-Umlagerung möglichen Isomeren vorliegen:



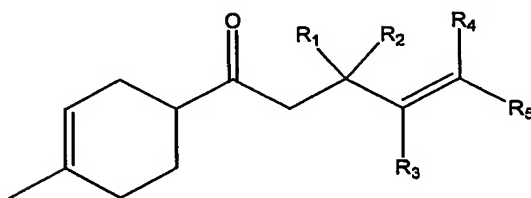
Die Methylgruppe am Ende der Seitenketten ergab einen Signalberg aus überlagerten Triplets bei 0,9 ppm (3Hs). Zwischen 1,1 und 1,4 ppm lagen 2 Multipletts (ca. 4 Hs), wahrscheinlich sind diese den 2 CH_2 -Gruppen aus der Seitenkette zuzuordnen. Die Methylgruppe am Cyclohexenring ergab breite Singulets bei 1,6 und 1,7 ppm (je ca. 1,5 Hs). Bei 1,9 und 2,0 ppm fanden sich 2 weitere Signalhaufen (ca. 3Hs) die einer CH-Gruppe und einer CH_2 -Gruppe entsprechen, die zur Ketogruppe β -

ständig und zu einer Doppelbindung benachbart liegen. Bei 2,1 und 2,15 ppm lagen 2 Singulett mit jeweils einem Echo (ca. 4H) und bei 2,3-2,7 ppm Multipletts und 3 Singulettspitzen (ca. 3 H) aus der unmittelbaren Nachbarschaft der Ketogruppe. Das olefinische CH₂ ergab ein Multiplett zwischen 4,9 und 5,2 ppm (2Hs) und das benachbarte olefinische H eine Signalgruppe in Korrelation bei 5,6 ppm (1H). Das olefinische Proton aus dem Cyclohexenring bildete ein breites Singulett bei 5,4 ppm (1H).

Geruchscharakteristik: Im Angeruch grün, krautig, frisch, Citrus, Jasmon-Note und im Nachgeruch, nach 24 Stunden am Riechstreifen: terpenig, Grapefruit, Schale.

P a t e n t a n s p r ü c h e

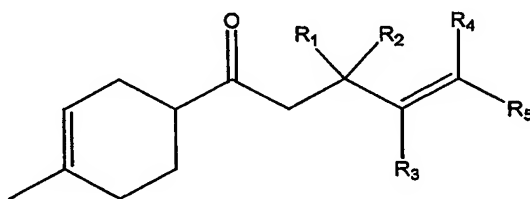
1. Verwendung von ungesättigten Ketonen der allgemeinen Struktur (I)



(I)

worin die Reste R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen bedeuten, die gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt oder cyclisch sein können, als Riechstoffe.

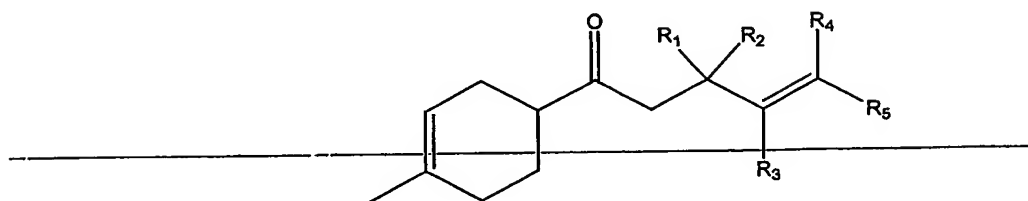
2. 1-(4-Methyl-cyclohex-3-en-1-yl)-4-penten-1-on.
3. 3,3-Dimethyl-1-(4-methylcyclohex-3-enyl)-pent-4-en-1-on.
4. 1-(4-Methyl-cyclohex-3-enyl)-3-propyl-pent-4-en-1-on.
5. Riechstoff-Konzentrate bestehend aus ein oder mehreren der Verbindungen der allgemeinen Struktur (I)



(I)

worin die Reste R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen bedeuten, die gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt oder cyclisch sein können.

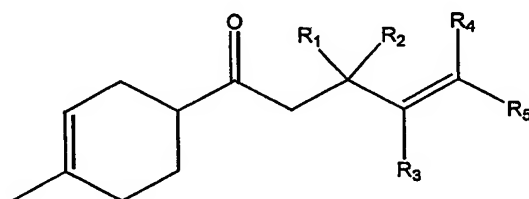
6. Riechstoff-Kompositionen mit einem Gehalt an einer oder mehreren Verbindungen (I) allgemeinen Struktur (I)



(I)

worin die Reste R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen bedeuten, die gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt oder cyclisch sein können, wobei die Verbindungen (I) in einer Menge von 1 bis 70 Gew.-% - bezogen auf die gesamte Komposition - enthalten sind.

7. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Struktur (I)

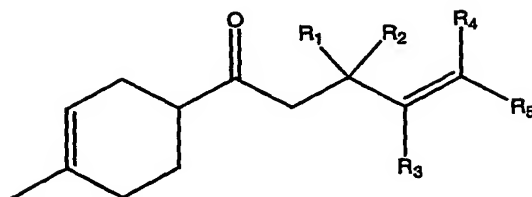


(I)

worin die Reste R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen bedeuten, die gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt oder cyclisch sein können, dadurch gekennzeichnet, daß man 1-Acetyl-4-methyl-cyclo-3-hexen oder 1-(1,1-Diethoxyethyl)-4-methylcyclohex-3-en in Gegenwart eines sauren Katalysators mit olefinisch ungesättigten Alkenolen umsetzt, wobei sich die OH-Gruppe der Alkenole sich in alpha-Stellung zur C=C-Doppelbindung der Alkenole befindet.

Zusammenfassung

Ungesättigte Ketone der allgemeinen Struktur (I)



(I)

worin die Reste R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen bedeuten, die gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt oder cyclisch sein können,

zeichnen sich durch eine interessante und originelle Duftcharakteristik mit großer Ausstrahlung aus und eignen sich zur Verwendung als Riechstoffe, zum Beispiel in kosmetischen Präparaten, technischen Produkten oder der alkoholischen Parfümerie.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.